

(54) MAGNETIC MATERIAL CONTAINING IRON NITRIDE AND ITS PREPARATION

(11) 59-45911 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP  
(21) Appl. No. 57-35895 (22) 9.3.1982  
(71) NIPPON KOGYO K.K. (72) HIROYASU FUJIMORI(3)  
(51) Int. Cl. C01B21/06, C23C15/00//H01F1/10, H01F1/34

**PURPOSE:** To prepare the titled high-performance magnetic material, rapidly, by the reactive sputtering in an atmosphere of  $N_2$  and Ar gas using pure iron as a target under specific condition.

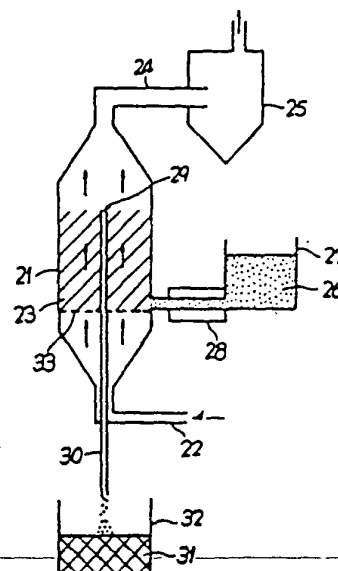
**CONSTITUTION:** Pure iron used as a target for the reactive sputtering is cooled with water to attain a substrate temperature of  $\leq 300^\circ\text{C}$ . A magnetic material containing  $\geq 10\text{wt}\%$  of  $Fe_3N_2$  and having a thickness of  $\geq 1\mu\text{m}$  can be obtained by the reactive sputtering in an atmosphere of  $N_2$  and Ar having an  $N_2$ -partial pressure of  $1 \times 10^{-2}$  Torr. A magnetic material having excellent saturation magnetic properties can be prepared from pure iron by this process.

(54) CONTINUOUS PREPARATION OF SIALON SUBSTANCE

(11) 59-45912 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP  
(21) Appl. No. 57-151741 (22) 2.9.1982  
(71) KAWASAKI SEITETSU K.K.(2) (72) EIZOU MAEDA(2)  
(51) Int. Cl. C01B21/068//B01J8/28

**PURPOSE:** To prepare sialon substance in a mass at a low cost, by charging a mixture of carbon and silica or silica-alumina compound continuously from the top of the reactor, and fluidizing and reacting with the  $N_2$ -containing gas stream supplied from the bottom of the reactor.

**CONSTITUTION:** Powdery or granular mixture 26 of carbon and silica or a silica-alumina compound is supplied from the container 27 through the feeder 28 to the top reaction chamber of a fluidizing apparatus 21, and is fluidized with the  $N_2$ -containing gas supplied from the inlet 22 attached at the bottom of the reactor. The fluidized mixture is made to react with the  $N_2$ -containing gas, and the produced silicon nitride or the sialon substance is discharged continuously through the outlet 30 to the container 32. The exhaust gas of the reaction is discharged through the gas outlet 24 and the dust collector 25 from the system.



(54) PURIFICATION OF PHOSPHINE

(11) 59-45913 (A) (43) 15.3.1984 (19) JP  
(21) Appl. No. 57-154003 (22) 6.9.1982  
(71) NIPPON KAGAKU KOGYO K.K. (72) SHIYUUKICHI NABEKAWA(4)  
(51) Int. Cl. C01B25/06

**PURPOSE:** To adsorb and remove hydrogenated arsenic compound, selectively and efficiently from crude phosphine containing the compound as an impurity, by contacting the crude phosphine with active carbon in the absence of oxygen.

**CONSTITUTION:** A reaction vessel filled with active carbon is made oxygen-free state by introducing an inert gas into the vessel or evacuating the vessel. A crude phosphine containing 50~300ppm of hydrogenated arsenic compound (e.g. arsine) as an impurity is introduced into the reaction vessel, and made to contact with the active carbon under the pressure of 0~60kg/cm<sup>2</sup> to adsorb the hydrogenated arsenic compound to the active carbon and remove the compound from the system. The weight ratio of the phosphine to the active carbon is  $\leq 1$ . The used active carbon can be regenerated by evacuating at 100~130°C.

## ③ 公開特許公報 (A)

昭59—45911

④ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 01 B 21/06  
C 23 C 15/00  
// H 01 F 1/10  
1/34

識別記号

庁内整理番号  
7508—4G  
7537—4K  
7354—5E  
7354—5E

⑤ 公開 昭和59年(1984)3月15日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑥ 窒化鉄含有磁性材料およびその製造方法

⑦ 発明者 狩野彰

仙台市越路6の8こえじ荘15

⑧ 特 願 昭57—35895

⑨ 発明者 風間典昭

⑩ 出 願 昭57(1982)3月9日

仙台市国見一丁目12の8

特許法第30条第1項適用 昭和56年10月20日

⑪ 発明者 高橋賢

発行社团法人日本応用磁気学会の第5回日本

仙台市八木山弥生町20の11

応用磁気学会学術講演概要集において発表

⑫ 出 願 人 日本鉱業株式会社

⑬ 発明者 藤森啓安

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

宮城県宮城郡宮城町2丁目20の

⑭ 代理人 弁理士 並川啓志

3

明 細 書

第3項記載の方法。

## 3 発明の詳細な説明

## 1 発明の名称

窒化鉄含有磁性材料およびその製造方法

この出願の発明は、 $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  を多量に含有する  
磁性材料およびスパッタリングによる該磁性材  
料の製造方法に関する。

## 2 特許請求の範囲

(1) 純鉄をターゲットとし、窒素含有雰囲気  
での反応性スパッタリングにより形成した磁  
性材料において、該磁性材料は  $1\mu\text{m}$  以上の  
厚さを有し、かつ該磁性材料の中に10重量  
%以上の  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  を含有することを特徴とする  
窒化鉄含有磁性材料。

磁性材料の分野で純鉄は最も基本的な材料で、  
比較的高い透磁率を示し、かつ高い飽和磁化  
( $\sigma_s = 218\text{ emu/gr}$ ,  $M_s = 1717\text{ gauss}$ )を有している  
ので、継電器および電磁石の磁心や接点または磁気  
回路の継鉄などに利用されているが、鉄の窒化  
物である  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  は第1表に示すように、上記の  
純鉄よりもさらに高い飽和磁化(単位重量当り  
の飽和磁化  $\sigma_s = 298\text{ emu/gr}$ , 単位体積当りの飽和  
磁化  $M_s = 2200\text{ gauss}$ )を持つている。Tcはキュリ  
点を示す。ところが同じ窒化物でも  $\text{Fe}_3\text{N}$  は純鉄  
の中で不純物として存在し、第1表に示すよう  
に磁性を著しく劣化させるものであつた。

(2) 基板温度を300℃以下とし、窒素分圧  
( $P_{\text{N}_2}$ )  $1 \times 10^{-1}\text{ Torr}$ 以下の窒素とアルゴンガス  
雰囲気中で反応性スパッタリングを行うこと  
により  $\text{Fe}_{1-x}\text{N}_x$  を多量に含有する磁性材料を製  
造する方法。

(3) 基板温度を200℃以下とする特許請求の  
範囲第2項記載の方法。

(4) 窒素分圧( $P_{\text{N}_2}$ )を  $2 \sim 7 \times 10^{-1}\text{ Torr}$ としたこ  
とを特徴とする特許請求の範囲第2項および

		$\sigma_s$	$M_s$	$T_c$
$\alpha$	Fe fcc	218	1717	1041.8
$\alpha'$	Fe <sub>11</sub> N <sub>4</sub> fcc	298	2200	(573)
$\delta'$	Fe <sub>3</sub> N fcc	201	1583	761
$\epsilon$	Fe <sub>3</sub> N hcp			
$\zeta$	Fe <sub>3</sub> N oth			

窒化鉄の製造の中で、Fe<sub>3</sub>Nの発生を抑制し、Fe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を多量に生成させる有効な技術は、従来存在せず、わずかにN<sub>2</sub>雰囲気中で真空蒸着によつてFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を製造する試みがなされた程度である。

しかしこの真空蒸着にしてもN<sub>2</sub>との反応がわずかでかつ蒸着速度も極めておそく、しかも500A°程度の極薄のものしかできないので工業的に利用するには到底及ばないものであつた。

本発明は、この点に鑑みてなされたもので、純鉄をターゲットとし、窒素含有雰囲気中で反応性スパッタリングにより形成した磁性材料

生が多くなり、Fe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>の発生はなくなる。本発明は多くの試みの中で、この点に着目したものであるが、このような窒化物の製造において、窒素分圧 $P_{N_2}$ を下げ、より低圧側にするとは常識では考えられないことである。

$P_{N_2}$ のさらに有効な範囲は $2 \sim 7 \times 10^{-4}$  Torrであり、 $2 \times 10^{-4}$  Torrよりも低いと、純鉄よりも飽和磁化が低下していく。

さらにまた後述するようにFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>は加熱により分解する。

特に250～300℃を越える温度では磁気特性に劣るFe<sub>3</sub>Nに変化していく。

スパッタリング操作中では、フィラメントからの放射熱によつて加熱され、また基板温度も上昇するので、前記Fe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>からFe<sub>3</sub>Nへの変化はスパッタリング操作中においても生じる。

したがつてこれを抑制するために基板温度は300℃以下にする必要がある。この基板温度のより有効な範囲は200℃以下である。

以上のように窒素ガス分圧 $P_{N_2}$ の調節と基板

において、該磁性材料は1μm以上の厚さを有し、かつ該磁性材料の中に10重量%以上のFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を含有することを特徴とする窒化鉄含有磁性材料および基板温度を300℃以下とし、窒素分圧( $P_{N_2}$ ) $1 \times 10^{-4}$  Torr以下の窒素とアルゴンガス雰囲気中で反応性スパッタリングを行うことによりFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を多量に含有する磁性材料を製造する方法に関する。

これにより磁性特性に優れた磁性材料が得られ、また製造速度も著しく速くなつたので、安価で高性能の磁性材の製造が可能になつた。反応性スパッタリングにより窒化物を製造する場合に、アルゴンガスの他に窒素ガスを導入し、アルゴンと窒素の混合ガス雰囲気とする必要があるが、窒素ガスは少量で、分圧( $P_{N_2}$ ) $1 \times 10^{-4}$  Torr以下としなければならない。

一般に窒素分圧 $P_{N_2}$ が高いとそれだけ窒化物の生成速度が速くなり、したがつてFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>が多量に製造できると考えがちであるが、窒素分圧( $P_{N_2}$ )が $1 \times 10^{-4}$  Torrを越えるとFe<sub>3</sub>Nなどの発

生量の臨界的条件の選定により、初めてFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を多量に含有する窒化鉄の製造が可能となつた。後段の実施例で説明するように水冷銅板上のガラス基板にスパッタリングした場合に、約5μmのFe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>含有磁性材料が生成するが、冷却速度を高めることにより、さらに厚い磁性材料を形成することができ、またスパッタリング速度も高めることができる。このような形状を有する磁性材料は工業的に利用できる。

さらにまた純鉄の飽和磁化を越える良好な性質を得るためには、Fe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を少なくとも10重量%以上がスパッタリングされた磁性材料中に存在することが必要である。Fe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>以外の磁性材料成分は純鉄が主であるが、他の窒化物すなわちFe<sub>3</sub>N等が磁気特性を劣化しない程度に含有されることは止むを得ない。

本発明の上記条件で実施することにより、Fe<sub>11</sub>N<sub>4</sub>を多量に含有する磁性材料は、純鉄を超える飽和磁化を有している。

次に実施例について説明する。

#### 実施例

ターゲットに純鉄、サブストレート（基板）にガラスを用い、デポジション速度を、およそ  $500 \sim 1000 \text{ \AA}/\text{min}$  として行つた。ガラスのサブストレートは鋼製ホルダーにセットし、基板温度が  $300^\circ\text{C}$  以下となるように該鋼製ホルダーを冷却した。

スパッタリング中の窒素ガス分圧は、次の2方法で制御した。

1. アルゴンと窒素の2つのポンプを用い、それぞれ流量調節バルブで制御する方法。
2. アルゴンと窒素の圧力比を予めセット（例えば  $99:1$ ）した混合気体ポンプを用い、1つの流量調節バルブで制御する方法。

ターゲット電圧  $0.5 \text{ kV}$ 、電流密度  $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$  で実施した。第1図にスパッタリング中の窒素分圧  $P_{N_2}$  と飽和磁化  $\sigma_s$  との関係を示す。該磁性材料は厚さ  $3 \mu\text{m}$  である。 $P_{N_2} 1 \times 10^{-3} \text{ Torr}$  以下、特に  $P_{N_2} 4.0 \times 10^{-4} \text{ Torr}$  近辺純鉄の  $218 \text{ e.m.u.}/\text{gr}$

より高い  $\sigma_s$  が得られている。

次に熱磁気分析の結果を第2図に示す。

— は本発明磁性材料、--- は純鉄の加熱曲線である。加熱前では本発明の磁性材料  $\sigma_s$  は純鉄の  $\sigma_s = 218 \text{ e.m.u.}/\text{gr}$  よりも大きい。

この加熱曲線から明らかなように、約  $200^\circ\text{C}$  で磁化の減少がみられる。これは  $\text{Fe}_{0.8}\text{N}_2$  のキュリー点に相当すると考えられる。さらに加熱を続け、 $300^\circ\text{C}$  を越えると純鉄の  $\sigma_s$  よりも低下していく傾向がみられる。さらに  $480^\circ\text{C}$  附近で  $\sigma_s$  の明瞭な減少があるがこれは  $\text{Fe}_3\text{N}$  のキュリー点で  $\sigma_s$  は著しく低下している。

以上より明らかなように、本発明の磁性材料は、純鉄の  $\sigma_s$  よりも優れた  $\sigma_s$  すなわち飽和磁化を有していることが分り、そのことは、磁性材料中に  $\text{Fe}_{0.8}\text{N}_2$  が多量に存在していることを意味する。

さらにまた、上記加熱曲線により、 $\text{Fe}_{0.8}\text{N}_2$  は  $\text{Fe}_3\text{N}$  へと変化していく段階で飽和磁化は、純鉄の飽和磁化よりも低下していくことが分り、そ

して、スパッタリング操作中では基板の温度を  $300^\circ\text{C}$  以下、より好ましくは  $200^\circ\text{C}$  以下に保持すべきことが明瞭となる。

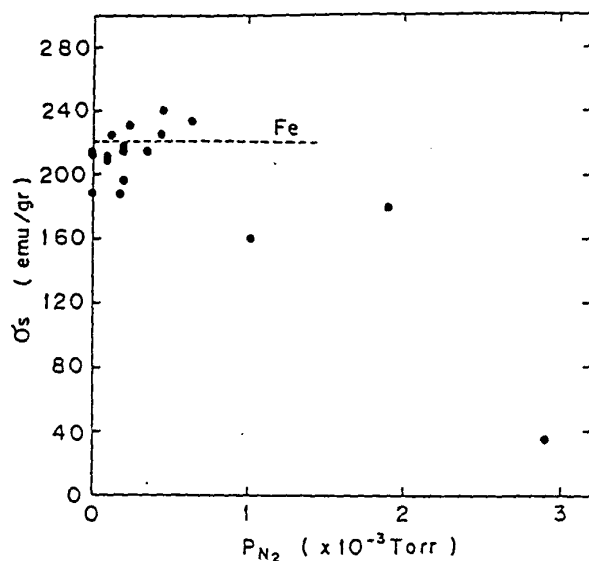
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図はスパッタリング時の窒素分圧 ( $P_{N_2}$ ) と室温での飽和磁化との関係を示すグラフ、第2図は本発明で得られたスパッタリングフィルムの熱磁気分析による飽和磁化  $\sigma_s$  と加熱温度との関係を示すグラフである。

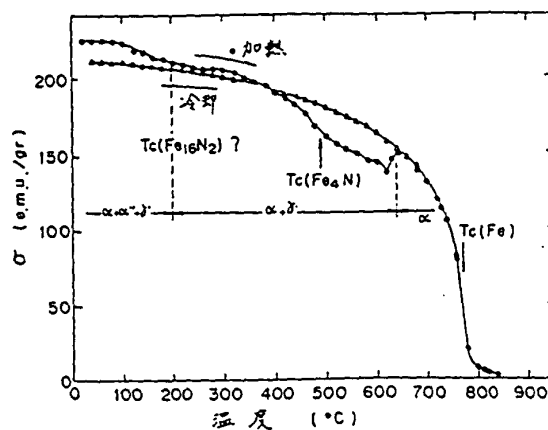
特許出願人 日本鉱業株式会社  
代理人 弁理士(7569) 並川啓志

図面の浄書(内容に変更なし)

## 第 1 図



## 第 2 図



## 手続補正書(方式)

昭和58年10月/日

特許庁長官 若杉和夫 殿

### 1. 事件の表示

昭和57年特許願第35895号

### 2. 発明の名称

窒化鉄含有磁性材料およびその製造方法

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

名 称 日本鉱業株式会社

代表者 笠原幸雄

### 4. 代理人

〒105 電話 582-2111

住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

日本鉱業株式会社内

氏 名 弁理士(7569) 並川啓志

菅原幸雄  
並川啓志  
印鑑

### 5. 補正命令の日付

昭和58年9月7日 (昭和58年9月27日発送)

### 6. 補正の対象 図面

### 7. 補正の内容 図面の浄書 (内容に変更なし)